

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-032-008-

執行期間：91 年 08 月 01 日至 92 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程系

計畫主持人：李奇旺

計畫參與人員：劉傳崑、林靜妤、梁洋銘

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 17 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果 報告

## 結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究

(3/3)

### Combining membrane and fluidized bed reactor to remove hardness (3/3)

計畫編號：NSC 91-2211-E-032-008-

執行期限：91 年 8 月 1 日 至 92 年 7 月 31 日

主持人：李奇旺 助理教授 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：劉傳崑、林靜妤、梁洋銘 研究生 淡江大學水資源  
及環境工程學系

#### 一、中文摘要

本研究接續前二年的計畫，探討水中鎂硬度於結合薄膜與流體化結晶床之新型硬水軟化處理系統去除效率，及原水中之磷酸根的影響。此外，也探討影響硬水軟化程序中硬度的去除效率的自然有機物的特性。利用 XAD-8 交換樹脂將自然有機物分為親、疏水性兩個部分，探討不同濃度的親、疏水性自然有機物，於相同的條件硬度去除操作程序下，如何影響硬度的去除效率。我們初步的研究顯示，軟化程序後硬度殘留的濃度與出流水中殘留的自然有機物濃度成線性關係，利用 HPLC 高效能層析儀分析自然有機物於硬度去除程序的前後其親、疏水性的比例，我們發現殘留的為親水性的自然有機物，由於這些親水性有機物與鈣離子結合，造成鈣離子的去

除效率不佳。

**關鍵詞：**硬水軟化、薄膜、自然有機物、磷酸根

#### Abstract

In the third year study, removal of Mg hardness and the effect of phosphorus ions on the removal of hardness using membrane and fluidized bed pellet reactor integration process were studied. Effect of Natural organic matter (NOM) characteristics on hardness removal was also investigated. Under the same softening condition, experiments were conducted for samples containing different amounts of hydrophobic and hydrophilic NOM which were fractionated using XAD-8 resin. Results indicate that residual hardness correlates to

the residual NOM concentration. Analyzing the residual NOM using HPLC, we found that the residual NOM was mainly hydrophilic in nature.

**Keywords:** softening, membrane, NOM

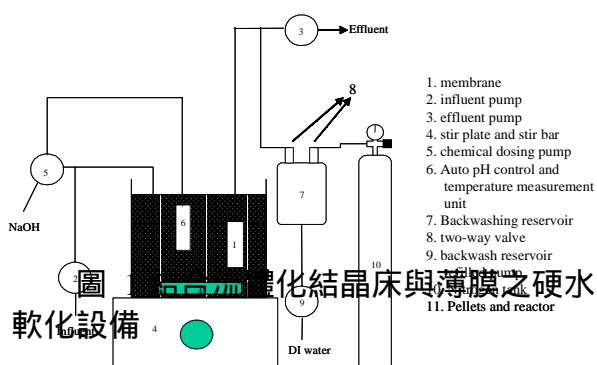
## 二、緣由與目的

前二年的計畫中，我們提出以流體化結晶床結合薄膜處理程序去除水中硬度，藉由薄膜具有固液分離的特性，利用體積小的 HIOP 當作擔體藉以提供較大的反應面積，增加水中碳酸鈣沉澱物結晶在擔體上的機會，以達到去除硬度的目的。過去二年的計畫中，探討了擔體種類、面積、pH、薄膜操作時間、薄膜製水反沖洗週期長短、及原水中之濁度、自然有機物等對硬度去除效率及薄膜阻塞程度的影響。由於台灣的飲用水水源中，優氧化現象普遍嚴重，磷酸根離子濃度偏高。根據 Graveland et al. (1983) [1] 的研究，水中含有自然有機物及磷酸根離子時，影響傳統流體化結晶床對於硬度去除的影響甚鉅。例如，當自然有機物的色度及磷酸根離子濃度分別高於 50 mg/L 及 1mg/L 時，硬度的結晶效率就相當的差。然而，這些作者並未量化自然有機物及磷酸根離子濃度對硬度去除效率的影響。此外，過去的研究中，只有針對鈣硬度，並未提及鎂硬度的去除，本研究將針對自然有機物對鎂硬度去除效率的影響。此外，也探討影響硬水軟化程序中硬度的去除效率的自然有機物的特性。

根據以上的討論，本研究將針對下列三點做探討：

1. 原水中含有磷酸根離子濃度，對於出流水水質以及 UF 薄膜阻塞的情形。
2. 水中自然有機物質對於鎂硬度去除的影響
3. 自然有機物特性對於硬水軟化程序中硬度的去除效率的影響

## 三、研究方法



本研究計畫的硬水軟化設備如圖一所示，本設備包含一個中空式管狀薄膜、四個幫浦、和四個二向或者是三向閥門。所有的幫浦和閥門的開關由定時器控制，幫浦和閥門的開關依據不同程序而定。整個操作流程包括製水程序和反沖洗程序在此不予贅述。反應槽體為壓克力材質，其尺寸為長：寬：高 = 38.5 : 18 : 20 (公分)，槽體下放置一個磁石攪拌器，利用磁石攪拌的力量帶動槽體內擔體懸浮在水中。而槽體上方則設有一個溢流口，其目的是當水過多時可由此溢流裝置流出。

本實驗所使用的人工原水中含有 300mg/L as  $\text{CaCO}_3$  與 5mg/L 的 NOM，人工原水中的硬度是由實驗室中以自來水及氯化鈣 ( $\text{CaCl}_2$ ) 與碳酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 配製而成。因為自來水中本身含有的鈣離子濃度約在 50~60 mg/L as  $\text{CaCO}_3$  左右，所以在配製的過程中只增加 240 mg/L as  $\text{CaCO}_3$  的鈣濃度，由於自來水中含有的碳酸濃度有限，因此在配製的過程中要考慮提供足夠的碳酸濃度，以便於有足夠的碳酸根離子與鈣離子反應形成碳酸鈣結晶。而人工原水中的 NOM 是利用 Aldrich humic acids 配製而成。

實驗的操作條件為：0.5 m<sup>2</sup>/L 的 HIOP 擔體，pH9.0，流速為 15ml/min。

## 四、結果討論

(一) 原水中含有磷酸根離子濃度，對於出流水水質以及 UF 薄膜阻塞的情形

本研究探討磷酸根濃度介於 0 到 1.63 mg/L 對硬度去除的影響。從表 1 可知原水中含有磷酸根大幅降低硬度的去除效率，當原水中含有濃度 0.33 mg P/L 的磷酸根時，硬度去除效率從未含磷酸根時的 85%降低至 38%，進一步將原水中磷酸根濃度提高至 1.63 mg P/L，硬度去除效率則只有 14%。相反的，磷酸根的去除效率則隨著原水中磷酸根濃度的增加而增加。例如，磷酸根去除效率從 44%增加至 54%當磷酸根濃度從 0.33 mg P/L 提高至 1.63 mg P/L。其原因為磷酸

根與碳酸離子競相與鈣離子結合，因而降低硬度去除效率[2]。

表 1. 原水磷酸鹽濃度對於硬度及磷酸鹽去除的影響。

Phosphate concentration (mgP/L)	0	0.33	1.63
Hardness removal (%)	85	38	14
Phosphate removal (%)	na*	44	54

\*not applicable

薄膜的阻塞也隨著原水中含有磷酸根而大幅增加，例如，於二天的實驗中薄膜的操作壓力增加大約 40%(圖 2)。因此，對於國內普遍受到污染且優養化的水源，利用結晶法去除硬度將受到嚴重的挑戰。

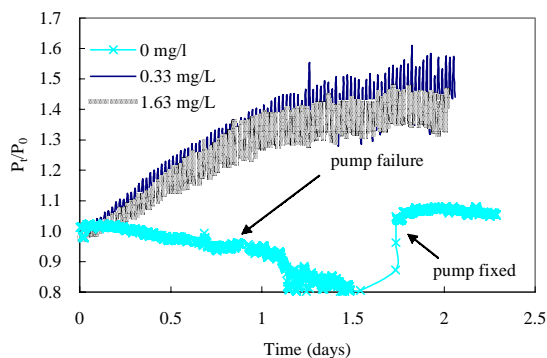


圖 2 原水中磷酸鹽濃度對於薄膜阻塞的影響

## (二) 水中自然有機物質對於鎂硬度去除的影響

本實驗設計三種操作條件分別為 A、B 以及 C，其基本資料如表 2。以操作條件 A 與 B 為例，人工原水性質完全相同，其主要的差異是在於操作 pH 條件的差別，操作 pH 分別為 9.0 以及 9.5。操作條件 A 與 C 主要的差異是在於人工原水成分的不同，操作條件 A 的人工原水中含有 5ppm 的 NOM，而操作條件 C 的人工原水中則沒有添加 NOM。

根據表 2 中以 A 與 B 比較得知，在高

pH 之下對於鈣硬度的去除效率較好。以 A 與 C 比較得知水中若含有 NOM 則會降低鈣硬度的去除效率。而觀察對於鎂硬度得去除效率發現，水中若沒有 NOM 存在時，其鎂硬度卻沒有去除的現象。若水中陽離子(Mg)會與水中的有機物質形成部分結合[3]，根據實驗的結果推論，由於操作條件 A 中含有 NOM 的存在，因此水中 NOM 部分的陰離子團會與陽離子的鎂形成部分的結合，當碳酸鈣結晶沉澱連帶去除 NOM 時，與 NOM 部分的陰離子團與 Mg 形成的複合物也連帶一併去除。因此根據本實驗的結果發現，在 A、B 以及 C 的操作條件下，只有 A 與 B 操作條件下其鎂硬度有被去除的現象。

表 2 三個操作條件的基本資料以及鈣、鎂硬度去除效率

Test	A	B	C
PH	9.0	9.5	9.0
Ca hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	300	300	300
Mg hardness (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	60	60	60
NOM (mg/L)	5	5	0
HIOP (m <sup>2</sup> /L)	0.5	0.5	0.5
Ca removal (%)	60	74	69
Mg removal (%)	24	37	0

## (三) 自然有機物特性對於硬水軟化程序中硬度的去除效率的影響

Thompson et al. (1997 年) [4]提到使用石灰軟化的方式去除水中 NOM 時，疏水性的 NOM 較親水性的 NOM 容易被移除。移除水中 NOM 的機制主要是藉由碳酸鈣結晶沉澱 (precipitation) 或是共沉澱 (coprecipitation) 的方式。本實驗利用 HPLC 來分析軟化程序前後，NOM 的親疏水性。本研究所使用之層析管柱為 Alltech HS(C18)5 $\mu$ m 管柱，mobile phase 為 10mM 的 acetate buffer 和 acetonitrile 以混合比例送入管柱。我們先依據 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 為混合樣品所得出之分離效果(如圖 3 ) [5]，找出儀器狀況及條件下的 mobile phase 最佳混合比例(如表 3)，再分析未分離、疏水性及親水性有機物在硬度去除程

序的前後，於 HPLC 管柱中的滯留時間。

圖 4 為利用 XAD-8 樹脂分離之親疏水性 NOM 及未分離之 NOM 於 HPLC 的層析圖。由圖中可知 HPLC 將自然有機物分為兩個部分，一個層析時間在 2 到 4 分鐘，另一個層析時間從 8 到 12 分鐘。和圖 3 比較，利用 XAD-8 樹脂分離之親疏水性和 HPLC 層析分析的結果相反。例如，圖 3 中親水性的有機物比疏水性的有機物層析時間早。然而，圖 4 中疏水性的自然有機物於層析時間在 2 到 4 分鐘訊號強度佔大部分，8~12 分鐘訊號強度較少，相反的，親水性有機物於 8~12 分鐘的訊號強度較 2 到 4 分鐘訊號強度大。此結果與 Egeberg 及 Alberts(2002)所判斷的相反，可能因為 Egeberg 及 Alberts 利用 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 所定義之親、疏水性與 XAD-8 疏水性樹脂分離的親、疏水性並不同，所以有此差異。

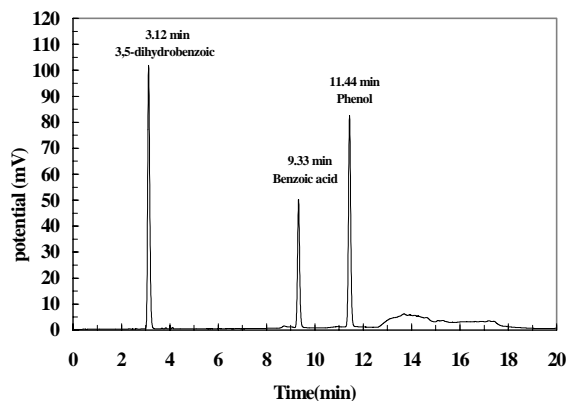


圖 3 3,5-dihydroxybenzoic acid、benzoic acid 和 phenol 混合樣品利用 HPLC 分析之滯留時間

表 3 Liquid system program

Step	Time (min)	Acetonitrile (vol%)	curve
0	3	5	0*
1	1	10	1**
2	2	10	0
3	1	25	1
4	2	25	0
5	1	85	1
6	4	85	0
7	1	5	1
8	3	5	0

\* Curve 0: fixed proportion of acetonitrile

\*\* Curve 1: linearly shifting proportion of

acetonitrile

利用本研究的定義，圖 5 為軟化程序前後自然有機物的 HPLC 層析圖，其中 Y-axis 已經除以其訊號的最大值 (normalized) 若以圖 4 的結果來定義親疏水性，由圖 5 中可知，經過軟化處理後，親水性 NOM 被選擇性的去除，因此 2 到 4 分鐘訊號強度比例於軟化處理後增加。此與 Thompson et al. (1997 年) [4]提到使用石灰軟化的方式去除水中 NOM 時，疏水性的 NOM 較親水性的 NOM 容易被移除結論相反。因此，利用 HPLC 來分析親、疏水性需進一步的探討。

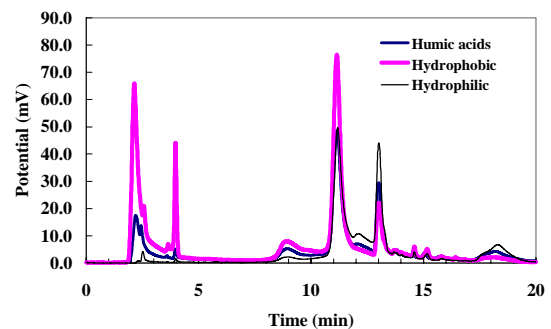


圖 4 親疏水性 NOM 及未分離之 NOM 於 HPLC 的層析圖

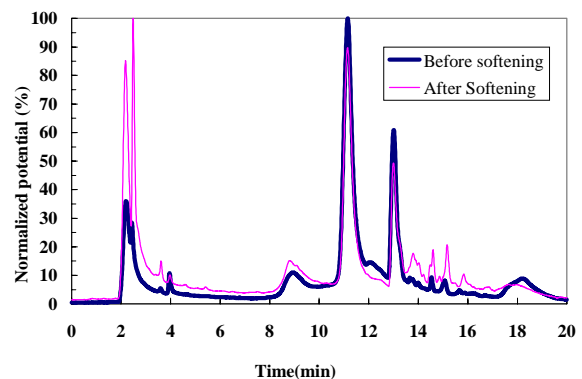


圖 5 軟化程序前後未分離之 NOM (70mg/L) 於 HPLC 的層析圖

## 五、計畫結果自評討論

過去三年的研究成果已經分別於美國自來水協會年會及國內自來水協會年會發表共三次。目前第一年度的實驗結果已經寫成期刊論文，於 Journal AWWA 審稿中。第二年度的實驗結果也已經撰寫成期刊論文，將投稿國外期刊。此外，我們也計畫

將本處理程序應用於重金屬的去除。過去三年來，共有超過五位研究生參與本計畫，完成兩篇碩士論文。

#### 六、參考文獻

- [1] A. Graveland, J.C. van Dijk, P.J. de Moel, and J.H.C.M. Oomen, Jour. AWWA, 75 (1983) 619.
- [2] E.P.A. van Langerak, M.M.H. Beekmans, J.J. Beun, H.V.M. Hamelers, and G. Lettinga Journal of

Chemical Technology & Biotechnology, 74 (1999) 1030.

- [3] M. Petrovic and M. Kastelan-Macan, Wat. Sci. Tech., 34 (1996) 253.

[4] J.D. Thompson, M.C. White, G.W. Harrington, and P.C. Singer, Jour. AWWA, 89 (1997) 94.

- [5] P.K. Egeberg and J.J. Alberts, Water Res., 36 (2002) 4997.

附件：封面格式

## 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告

結合薄膜及流體化結晶床對自來水中硬度去除之研究

(2/3)

Combining of membrane and fluidized bed reactor to

(計畫名稱)

計畫類別：■個別型計畫      整合型計畫

計畫編號：NSC 91-2211-E-032-008-

執行期間：91 年 8 月 1 日 至 92 年 7 月 31 日

計畫主持人：李奇旺 助理教授

計畫參與人員：劉傳崑、林靜妤、梁洋銘 研究生

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一

份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

中 華 民 國 91 年 5 月 16 日